

(54) CONTINUOUS POLYCONDENSATION APPARATUS

(11) JP-48-8355B

(43) Notification Date: March 13, 1973

(19) JP

(21) Appln. No. 42-18408

(22) Filing Date: March 24, 1967

(71) Applicant: Kuraray Co., Ltd.

(72) Inventor: INOUE, Takeshi and another

[Column 1, lines 17-21]

The present invention relates to a continuous polycondensation apparatus to obtain a high-quality polymer while suppressing side reactions by subjecting monomers for producing a linear polymer, low-order condensates of the monomers or mixtures of the monomers or the condensates and a solvent or the like to a polycondensation reaction over an extremely short reaction time.

[Claim 1]

A continuous polycondensation apparatus characterized in that the apparatus comprises a porous material which is arranged substantially vertically in a tubular reaction vessel with a heating device and in which a void ratio becomes greater gradually from the upper section to the lower section; a distributor of a supply reaction liquid above the porous material; an extracting device of a produced polymer below the porous material; and a discharging device of a gas exhausted from the reaction liquid in the reaction vessel.

⑤ Int. Cl.

C 08 g  
B 01 j 1/00

⑥ 日本分類

26(5) A 9  
26(5) D 109  
26(5) E 09  
13(7) C 123  
26(5) D 12  
26(5) E 12

⑦ 日本国特許庁

# 特 許 公 報

⑧ 特許出願公告

昭48-8355

⑨ 公告 昭和48年(1973)3月13日

発明の数 1

(全3頁)

1

## ④ 連続重縮合装置

① 特 願 昭42-18408

② 出 願 昭42(1967)3月24日

③ 発 明 者 井上猛司

倉敷市安江550の1

同 江崎為丸

倉敷市酒津1625

④ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621

⑤ 代 理 人 弁理士 本多堅

## 図面の簡単な説明

第1図は本発明の代表的な装置の断面図であり、  
第2図は実施の一例を示す部分的断面図である。  
発明の詳細な説明

本発明は縮合反応により線状高分子を得るよう  
な単量体、もしくはその低度縮合物あるいはこれ  
らと溶剤等の混合物を極めて短かい反応時間で重  
縮合を行なわせることによりその副反応を抑制し、  
品質の良い重合体を得る連続重縮合装置に関する。

従来からこのような重合体を得るために重合体  
の種類に応じた方法で単量体と溶剤もしくは縮合  
生成物との混合物を作り、続いて溶剤もしくは縮  
合生成物を除去しながら低縮合物を得、これを高  
真空下で加熱攪拌することにより重縮合を進行さ  
せるという方法が採られてきた。この方法は回分  
式あるいは連続式で実施されているが、回分式と  
連続式とを比較した場合、製品の品質の変動が少  
ない点で連続式が優れているものの副反応の生成  
する割合では両者間には大差がなかった。

この原因は重縮合反応の速さと副反応の速さが  
ほぼ比例している条件で重縮合を行なっているか  
らである。重縮合は縮合生成物の除去が律速であ  
るので、極めて薄い膜状で重縮合を行なうと重縮  
合速度は極めて大きくなり、副反応は速くならな  
い。

2

極めて薄い膜状で重縮合する方法として紡糸口  
金から真空中に紡糸する方法が知られているが、  
この方法には次のような重大な欠点がある。第1  
に繊維形成能が充分大きいものを供給しないと反  
応器中で重合中の糸条が切断し易く、重縮合物の  
品質変動が激しくなることである。ところが繊維  
形成能が生じてくるのはかなり重縮合反応の終り  
に近い所であるので、繊維形成能が生じる以前の  
重縮合物を使用することは難かしく実用性に乏し  
いのである。第2に糸条から飛散する低分子量の  
縮合物が口金面を汚染し、糸条が口金から真下に  
射出することが困難となり、接触して切れたり集  
束して太い繊維状に流下して反応を妨害する。特  
にこの場合真空装置の監視窓がくもり易く、監視  
が困難となり、そのための口金の交換時期を失し  
やすい。

本発明者らはこの問題について検討した結果、  
反応させる液を上部から下部に至るに従つて空隙  
率を大きくした多孔性物体の表面を流下させて重  
縮合を行なうことにより、極めて短時間で重縮合  
を完了させ、品質のよい重合体を得られることを  
知見した。

図面により本発明を説明する。第1図は本発明  
装置の代表例を示す断面図である。筒状の反応容  
器1はジャケットにより反応液の融点以上に加熱  
されており、該反応容器1の内部を減圧するかあ  
るいは不活性気体を多量に導入口6より導入する  
ことにより反応液から生じた気体の分圧を低く保  
つようにする。反応液から生じた気体は排出口7  
より排出する。

本発明装置において最も重要なことは、反応容  
器1の中に特殊な多孔質物体2を設置するにある。  
配管3で供給された低度縮合物等は分配装置4に  
より均一に多孔質物体の最上部2aに分配される。  
金網または多孔板等により作られた多孔質物体2  
は上部2aから2b, 2c……と下部になるに従  
い空隙率が大きくなることを要する。しかもこれ

3

は筒状の反応容器内にほぼ垂直に配置していなければならない。多孔板、もしくは金網 2 は円筒型であつても平板状であつてもよい。その数は 1 枚であつても多数でもよく、それは生産能力によつて決定され、反応容器内の気体の排出に容易なように配列すればよい。円筒型の配列の場合、その上部に数箇所切れ目を入れることも効果がある。平板状の配列の場合気体が均一に排出されるように邪魔板を設けることが効果的である場合もある。円筒状の配列の場合円筒を多数並べても良いが同心円状に配列した方が有利である。

金網を用いる場合には、バイヤス（第 2 図のように金網の目に対して針方向）に切断した方が好ましいが比較的上部の粘度の低い部分では普通に切断したもので充分である。

多孔質体の上部 2 a の反応液は溶剤または縮合生成気体を排出しつつ 2 b、2 c……と流下する。多孔質物体 2 の長さは供給される反応液の種類、重合度、最終重縮合物の重合度等により適宜決定され 2 d において目標とする重合度に達することが望ましい。

この多孔性物体の下端には多数のフィンまたは棒状の突起 5 を設け、流下してくる反応液を多数の糸条状に分けて落下させることが好ましい。さらにこの落下距離を充分とり、糸条をなお細くすれば、落下中にさらに重縮合が進行することができる。重縮合の完了した高分子物はポンプ 8 により配管 9 を通つて紡糸機に送ればよい。

多孔板もしくは金網 2 の下部は第 2 図に示したように下部を狭くすることが好ましい場合がある。特に生産能力の比較的小さい装置では、このような部分を設けることにより、重縮合を終つた液が排出されないうちに起す重合体の劣化を防ぐことが可能となる。

本発明のような多孔性物体を使用する利点の一つはこれを通して反応液を加熱することができることである。加熱には直接通電する方法、多孔板もしくは金網の支持わくを中空として熱媒を通じる方法などが用いられる。これにより反応液を適当な温度分布に保つことができる。

また多孔性物体の表面に反応を促進する作用を持つた物質で被覆することもできる。たとえばポリエステルの場合不溶性の触媒であるチタン金属、アンチモン金属、ゲルマニウム金属、硫化アンチ

4

モン、硫化ゲルマニウム、酸化チタン（ガラス状）などを表面に存在させればかなりの反応促進効果が認められる。

多孔性反応器は多孔板もしくは金網以外のものから作ることもできる。たとえば多数の棒を組み合わせたもの、多数の板を組み合わせたもの、カゴ状の形に針金を組み合わせたもの、薄いはちの巣状のものなども使用できる。これらのものは多孔板もしくは金網より効果の大きいものもあるが、一般に工作しにくく価格の高いことが欠点である。

本発明装置は二塩基酸とグリコールからのポリエステル合成用、あるいは二塩基酸とジアミンからのポリアミドの合成用として好適である。もちろんオキシカルボン酸からのポリエステル、アミノカルボン酸からのポリアミドの合成にも使用でき、その他の縮合反応による重合体の合成にも使用可能である。

本発明装置は重縮合の最終工程として使用することが好ましいが、中間工程用装置としても使用可能である。その場合には最終工程として本発明の方法あるいは従来から知られている真空下への紡糸、あるいは攪拌式の最終重合槽を用いることができる。

#### 使用例 1

平均重合度 12 のポリエチレンテレフタレートオリゴマーを第 1 図のような装置に供給して重合した。金網 2 は円筒状で上からそれぞれ 80 メッシュ、25 メッシュ、10 メッシュ、2 メッシュであり、その長さは各々、1.5 m であつた。

オリゴマーの供給温度 285℃、反応筒ジャケット温度 310℃、反応筒底部温度 275℃、スクリーポンプ温度 295℃、装置内部の真空度 1 mm Hg で反応に要する時間は 15 分であつた。

得られたポリエステルの〔 $\eta$ 〕は 0.82 でカルボキシル基の含有量は 130 マイクロ当量/g、ジエチレングリコール含有量は 0.57% であつた。

#### 使用例 2

平均重合度 8 のポリエチレンテレフタレートオリゴマーを使用例 1 の装置に供給して重合した。得られたポリエステルの〔 $\eta$ 〕=1.09 のポリエステルを得た。カルボキシル基の含有量は 10 マイクロ当量/g、ジエチレングリコール含有量は 1.2%

5

6

であつた。

### 使用例 3

使用例 1 の円筒状の金網のかわりに円筒状の多孔板を使用した。多孔板は厚さ 0.3 mm、上から 30 cm が孔径 0.5 mm、開孔率 30 %、次の 50 cm が孔径 1 mm、開孔率 45 %、次の 1.5 mm が孔径 3 mm、開孔率 45 %、次の 2 m が孔径 5 mm、開孔率 45 % であつた。実施例 1 と同じポリエステル

子量ポリエステルを得た。

### ⑤特許請求の範囲

1 加熱装置を有する筒状の反応容器内に事実上垂直に配置し、上部から下部に至るに従い空隙率を大きくした多孔質物体と、その上方には供給反応液の分配装置と、下方には生成高分子の取り出し装置を有し、反応容器に反応液から発生する気体の排出設備を設置することを特徴とする連続重縮合装置。

図 1

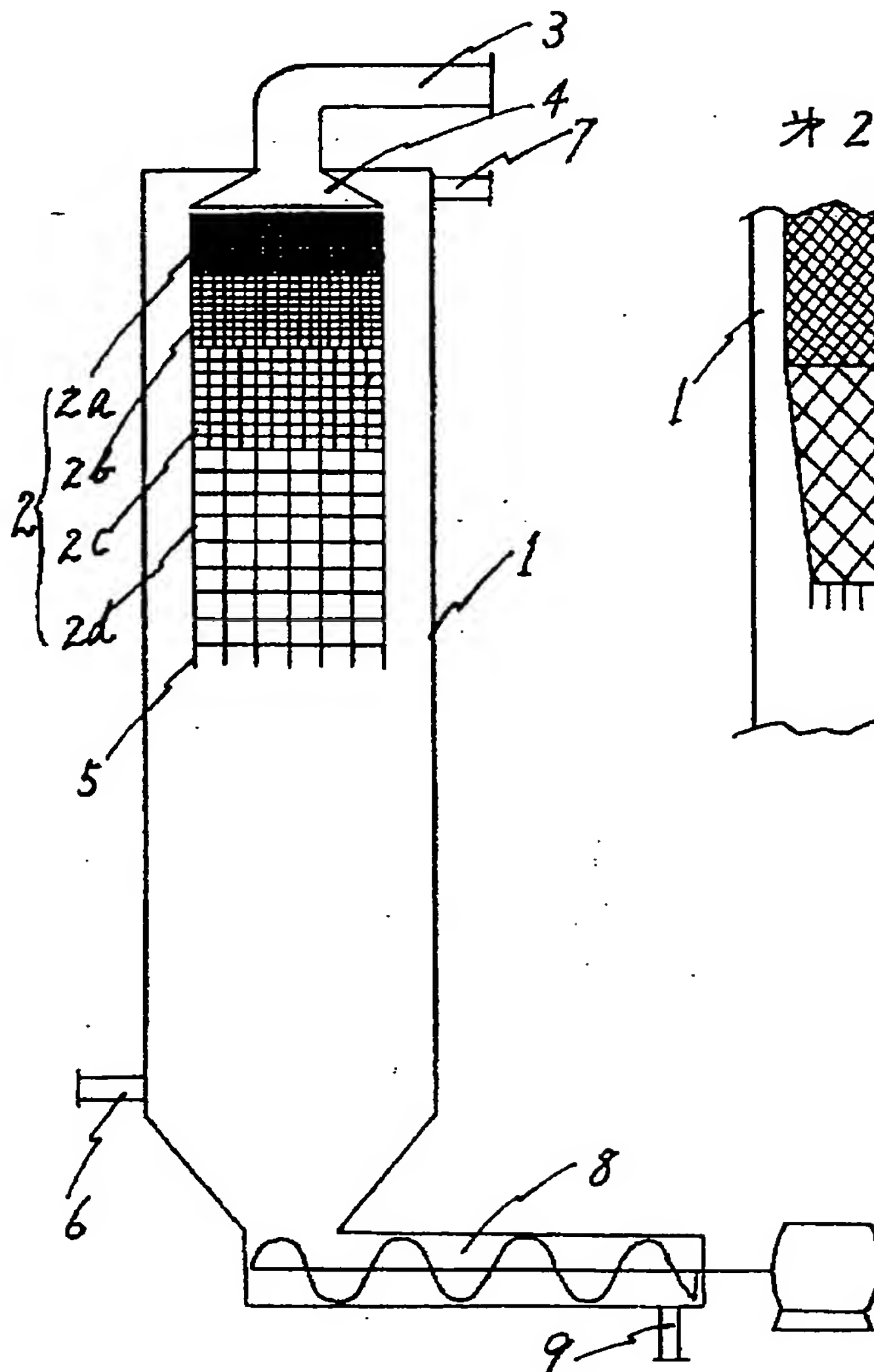


図 2

